

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—30337

⑫ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
B 01 J 23/28		7624—4G
23/74		6674—4G
23/88		6674—4G
37/00	1 0 1	7624—4G
37/02		7624—4G
# C 07 B 1/00		6742—4H
C 07 C 1/00		7375—4H

⑬ 公開 昭和58年(1983)2月22日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ グラファイト上の高度に分散された金属及び
その利用

サフアン・ティムバー・トレイ
ル 1

⑮ 特 願 昭56—199922
⑯ 出 願 昭56(1981)12月11日
優先権主張 ⑰ 1980年12月11日 ⑱ 米国(US)
⑲ 215401
⑳ 発 明 者 レックスフオード・グラス・シ
ヤークウッド
アメリカ合衆国ニューヨーク州

㉑ 出 願 人 エクソン・リサーチ・アンド・
エンジニアリング・カンパニー
アメリカ合衆国ニュージャージ
ー州07932フローラム・パーク
・パーク・アベニュー200
㉒ 代 理 人 弁理士 中村稔 外 4 名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 グラファイト上の高度に分散され
た金属及びその利用

2. 特許請求の範囲

- (1) グラファイト中の滑の表面上の高度に分散さ
れた不連続な Ni、Co、Mo 及びそれらの混合
物の粒子からなり、その滑がそのグラファイト
の表面上にあつてそのグラファイトの基底面に
平行な方向に配向されている組成物。
- (2) そのグラファイトが無定形炭素と混合されて
いる、特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (3) その金属粒子が約 100 Å 以下の平均直径を
持つ、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の
組成物。
- (4) その金属が本質的に Ni、Co 及びそれらの混
合物からなる群から選ばれるものである、特許
請求の範囲第(3)項記載の組成物。
- (5) その金属粒子が約 25 Å 以下の平均直径を持
つ、特許請求の範囲第(4)項記載の組成物。
- (6) 金属の存在下にグラファイトの一部を水素で

接触ガス化することによつてそのグラファイト
の表面を切削つて形成された滑の表面上にある
直径 100 Å 以下の金属の不連続粒子からなり、
その滑がグラファイトの基底面に平行な方向に
配向されており、その金属が Ni、Co、Mo 及
びそれらの混合物からなる群から選ばれるもの
である、金属/グラファイト組成物。

- (7) そのグラファイトが無定形炭素と混合されて
いる特許請求の範囲第(6)項記載の組成物。
- (8) その金属がニッケルである、特許請求の範囲
第(7)項記載の組成物。
- (9) 下記の連続工程を含むことを特徴とするグラ
ファイト上の本質的に Ni、Co、Mo 及びそれ
らの混合物からなる群から選ばれる金属の分散
体の形成方法：
(a) その金属とグラファイトとの複合体を、正
味で還元性の水素含有雰囲気と、約 800～
975°C の温度で、その金属がそのグラファ
イト中に複数の滑を生じさせるのに十分な時
間接触させる工程、

- (b) 上記工程(a)で生成されたその面を有する複合体を、正味で還元性の水素含有雰囲気と最低約975℃の温度で、その液中の金属がその液の少くとも一部の表面に拡がって化学的に濡すのに十分な時間接触させる工程、及び
- (c) 上記工程(b)で生成されたその金属で濡された液のある複合体を酸化性雰囲気と最低約800℃の温度で接触させてそのグラフアイト上のその金属の不連続粒子の分散体を形成させ、この際その粒子の平均直径が約100Å以下であるようにする工程。
- 001 そのグラフアイトが無定形炭素と混合されている、特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 002 その金属がニッケルである特許請求の範囲第09項又は010項記載の方法。
- 003 その金属粒子の平均直径が約2.5Å以下である特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 004 そのニッケルがその複合体上にその全重量の約5〜30重量%の量で存在している特許請求の範囲第09項記載の方法。

3

- させ、この際その粒子の平均直径が約100Å以下であるようにする工程、及び
- (d) 上記工程(c)で生成された分散金属/グラフアイトを水素気と最低約800℃の温度でその金属が所望量の炭素のガス化を達成するのに十分な時間接触させる工程。
- 005 工程(d)で生成されたその触媒金属粒子が約2.5Å以下の平均直径を持つ、特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 006 工程(d)における接触温度が約800〜1000℃の範囲である、特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 007 工程(d)において、接触雰囲気が過剰な酸化性である特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 008 その触媒金属がNi、Mo及びそれらの混合物である、特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 009 その工程(c)における酸化性雰囲気が5〜100%の水素気からなる特許請求の範囲第09項記載の方法。
- 010 その触媒金属がNiである特許請求の範囲第

5

- 011 そのグラフアイトが無定形炭素と混合されている特許請求の範囲第09項又は010項記載の方法。
- 012 下記の工程を含むことを特徴とする、Ni、Co、Mo及びそれらの混合物からなる触媒金属の存在下で水素気によつて炭素を触媒的にガス化する方法：
- (a) その金属とグラフアイトとの複合体を正味で還元性の水素含有雰囲気と、約800〜975℃の温度で、その金属がそのグラフアイト中に複数の金属含有液を生じさせるのに十分な時間接触させる工程、
- (b) 上記工程(a)で生成されたその面をもつ複合体を、正味で還元性の水素含有雰囲気と、最低約975℃の温度で、その液中の金属がその液の少くとも表面の一部に拡がって化学的に濡すのに十分な時間接触させる工程、
- (c) 上記工程(b)で生成されたその金属で濡された液のある複合体を酸化性雰囲気と最低約800℃の温度で接触させてそのグラフアイト上のその金属の不連続粒子の分散体を形成

4

010項記載の方法。

6

3. 発明の詳細な説明

グラファイト担体上に沈着された炭素質の VIA 及び VII 族の金属、例えば Ni、Co 及び Mo は、水素化触媒を含めて担体の目的に有用であることが知られている。炭素質の触媒者は、グラファイト担体上の触媒金属の平均粒径が一般的に直径約 25 ~ 1000 Å の範囲にあり、こうした触媒の大部分が約 50 ~ 250 Å の直径範囲の粒子をもつことを知っている。こうした触媒の触媒活性が触媒粒子の径の関数であるので、より小さい金属粒子はそれだけ多く触媒活性な利となる。グラファイト上の金属がより高密度に分散された不連続粒子の形状であり、それらの粒子が約 100 Å 以下、好適には約 50 Å 以下、より一そう好適には約 25 Å 以下の平均直径をもつような触媒組成物を導成しえるならば、それは当業界への改善の一つである。

本発明はグラファイト担体上の高密度に分散された不連続な金属粒子からなる組成物であつて、その金属粒子がグラファイト中の溝の表面上にあり、

7

が上記のようにして生じた溝の表面の少なくとも一部に金属相の薄膜として被つて化学的に露すのに十分な瞬間接触させる工程、それに続く (b) 上記工程 (b) で生成された金属で満たされた溝を有する複合体を酸化性雰囲気と併用約 800°C の温度で接触させてその溝中の金属相薄膜をそのグラファイト担体上のその金属の不連続な粒子となるように脱落させる工程の連続工程からなる方法を経て生成される。好適な金属は Ni 及び Co であり、特に好適な金属は Ni である。

グラファイト担体という語は全てのグラファイト又はグラファイト含有担体を意味する。適正な担体にはグラファイト単結晶及びグラフォイル (Grafoil) のような比較的純粋なグラファイトがある。グラファイトと他の材料との混合物も適正である。グラファイトとその他の炭素質材料との混合物の例示的な、しかし非限定的な例にはアスファルト、ピッチ、石油精製や石油化学工業などで種々な炭化水素酸化反応の結果生じるコークス、及び Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物を含む触

9

特開昭58- 30337 (3)

その溝はグラファイトの表面にあつてグラファイトの基底面に平行な方向に配向されているものである。その金属は本質的に Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる群から選ばれる / 種又はそれ以上の金属からなる。特に好適な金属は Ni からなる。金属粒子はその溝の幅 (即ち 1000 ~ 1500 Å) と同じ位大きな直径をもちうるが、分散された金属粒子の平均直径は約 100 Å 以下、好適には約 50 Å 以下、より一そう好適には約 25 Å 以下であることが好ましい。この溝は水素によるグラファイトの接触ガス化を経てグラファイト中に形成され、その際その金属はそのガス化反応の触媒として作用する。

本発明の組成物即ち触媒は (a) 金属グラファイト複合体を正味で還元性の水素含有雰囲気と約 800 ~ 975°C の温度で、その金属がグラファイト中に被覆の金属含有液を生じさせるのに十分な時間接触させる工程、(b) 上記工程 (a) で生成された金属含有溝をもつ複合体を正味で還元性の水素含有雰囲気と併用約 975°C の温度で、その溝中の金属

8

粒上に生成されたコークスが含まれる。当業界の熟練者に周知のように、グラファイトのような結晶状の炭素は基底面即ち a-面 (<1120> 方向) と基底面に垂直な c-面と呼ばれる面とを持つ。本発明の方法において、金属の粒子は水素を用いたグラファイトの接触ガス化によつて c-面内に溝を作る。これらの溝はグラファイトの表面を横切つて生成され、基底面に平行に配向される。このことは c-面の表面積を拡大させる。この金属は c-面表面中に溝を作り、こうして生じた溝の表面を化学的に露すことが見出された。これらの溝は基底面に沿つて生成される。c-面へのこの溝の深さは一般にその幅の約半である。グラファイトが非グラファイト性即ち無定形の炭素と混合されている場合にはこの溝を作る金属粒子はこの無定形炭素へも溝を作り、これをガス化し続けることも見出された。従つて、溝を作る金属粒子はグラファイトと非グラファイト性即ち無定形炭素との混合物をガス化する。

既に述べたように、本発明の組成物に有用であ

ることがわかつた金属はNi、Co、Mo及びそれらの混合物である。ニッケルとコバルトとが好適で、ニッケルはこの金属として特に好適である。勿論、本発明の触媒の製造方法はこの金属とグラフアイト又はグラフアイト含有物との複合体から出発する。例示的な、しかし非限定的な例はこうした金属を1種又はそれ以上含む金属粉末に炭素化したコークス、コークス化した触媒などを含む。好適にはこの金属は当業界の熟練者に知られた何れかの便利な手段によつてグラフアイト又はグラフアイト含有担体に添加される。例示的な、しかし非限定的な例には、グラフアイト上に金属を真空中で蒸着させること、金属を担体上にプラズマ蒸射又は火炎蒸射すること、及び金属粉末体を用いて含浸、初期浸漬などの種々な湿式化学法を用い、焼いて乾燥し、昇温下に還元性雰囲気と接触させてその還元金属が還元された金属状であることを保証することが含まれる。この金属を還元することは本発明の組成物を製造する方法の還元工程の一部であつてもよく、その際グラフアイトと

11

例えばパラフィンや飽和脂肪族化水素との他の混合物を用いてその溝で生成されてもよい。溝は約800℃以下の温度では形成されないので、溝を形成させるための温度範囲は臨界的である。水素含有の正味で還元性の雰囲気中で約975℃以上の温度では金属は溶解として担体に溶け込んで溝を化学的に潤す。この時点で接触性ガス化及び溝形成を中止する。約800℃～975℃の溝形成温度が好適で、約800℃～925℃の範囲の温度は特に好適である。

金属がグラフアイトの凹面内に溝を形成する場合、水素を用いて炭素を接触的にガス化してメタンのようなガスを生じさせることによつて溝を形成する。図1例は重量約300gのニッケル粒によるグラフアイトのガス化及び溝形成を模式的に示している。本発明の好適な触媒において、金属-グラフアイト複合体を上記の温度範囲内で正味で還元性の水素含有雰囲気中でグラフアイト担体の約3～20重量%のガス化を達成するのに十分な時間加熱する。グラフアイト又はグラフアイト

12

金属との複合体は水素含有の正味で還元性の雰囲気と、昇温下に接触してそのグラフアイト担体中に金属含有溝を形成する。金属前駆体は炭酸塩、重炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などのような金属塩又は酸化物の形で最初にグラフアイト上に存在でき、その主要な製造方法はその金属前駆体が約875℃以下、好適には約800℃以下の温度で金属に分解できるか又は還元されうることである。

金属-グラフアイト複合体は水素含有の正味で還元性の雰囲気中で約800℃～975℃の範囲内の温度で、その金属がグラフアイト中に複数の金属含有溝を生成させるのに十分な時間加熱しなければならない。この水素含有雰囲気は金属とグラフアイトとの両方に正味で還元性であるべきであり、金属に正味で還元性でなくてはならない。金属がグラフアイトを接触的にガス化し且つグラフアイトに溝を生じさせるのに十分な水素が存在しなければならない。その水素は最初に雰囲気の一部分として存在してもよいし、或は例えば水蒸気とエタンとの混合物及び水蒸気と飽和炭化水素、

12

ト-無定形炭素混合物の接触ガス化が所望の結果となつていない場合を除いては、溝形成によるグラフアイトの金属接触性ガス化はグラフアイトの約25重量%を超えないことが好適である。実際に、グラフアイトのガス化速度は約3重量%金属以内ではそのグラフアイト上の金属濃度に大まかに比例する。グラフアイト上の金属量が約3重量%を超えるとガス化速度は一定値に近づく。

グラフアイトのガス化率によつて明示されるように、グラフアイト担体の溝形成が所望レベルまで進行した後、その温度を約975℃以上に上昇させるとその温度で溝内の金属はこうして形成された溝の表面に金属担体として溶け込んで化学的に潤し、それで接触性ガス化は止む。化学的に潤すという表現は金属がグラフアイト中の溝の表面を潤して化学的に結合することを意味する。何らかの特定の理由に拘束する気はないが、金属は溝を約1層の単分子厚の薄膜として化学的に潤すと考えられる。この金属薄膜はグラフアイト担体との強い相互作用を示し、それは大抵金属の性質を示さな

13

いのでそれ自身種々な相成物である。従つて“金相和”という用語はこの特殊な液相を示す。この金相和が生成するためには、金相—グラフアイト複合体は正味で還元性の水素含有雰囲気と接触していることが必要である。この雰囲気は金相とグラフアイト相との両者に關して正味で還元性であるべきで、その金相に關して正味で還元性でなくてはならない。この液相及び金相相液形成工程に好適な温度範囲は約 $773 \sim 1150$ ℃の範囲であり、その上限は水素の存在下で約 1200 ℃で生じ始めるグラフアイトの非協和的ガス化によつて支配される。しかしながら必要ならば、その複合体の金相で濡れた表面に熱影響を及ぼすことなしで 1150 ℃の上限を超えることができる。単にグラフアイト相をより多く失うだけである。

本発明の方法の最終工程において、金相で濡れた液の形成された複合体は酸化性雰囲気、好適には CO_2 又は水素以外のような濡利な酸化性雰囲気、最も好適には水素気と、最低約 800 ℃の温度で接触され、これによつて液の中の金相相液は液

15

1000 Å、もつと一般的には約 $100 \sim 250$ Åの範囲で、一般に広い粒径分布であるグラフアイト上のニッケルのような担持の金相分散体と比べてより大きな金相表面をもつ前にはるかに活性の大きな触媒を与えることになる。適正な酸化性雰囲気の例示的な、しかし非限定的な例には水素気、二酸化炭素、酸化窒素、酸素、空気などが含まれる。

第1図はグラフアイトのc-面内液相を生じさせる温度約 500 Åの金相粒の模式的図である。

第2図は典型的に半球状頂部をもつ直径 0 の円筒形をもつ液形成金相の液又は粒子の模式的図である。

第3図は正味で還元性の水素含有雰囲気中でのグラフアイトガス化の相対速度を、所定の金ニッケル量についてニッケル粒径の関数として示した実験データのプロットである。

本発明は以下の諸例によつてより容易に理解されるであろう。

特開58-30337(5)

液に分散状の金相に破壊され、この分散状金相は、 25 Å以下の平均直径を持つ不連続粒子として存在する。金相粒子の平均直径はこの金相液相が最初に破壊される場合約 10 Å以下であると考えられる。しかしながらこの分散金相/グラフアイト複合体を 1000 ℃及びそれ以上の温度で加熱し続けるとこれらの金相粒子は集合して粒径が大きくなる。所望によつては、直径 500 Å又はそれ以上の粒径が達成されうる。従つてこのことは任意の粒径で分散された金相の比較的狭い粒径分布をもつ、広い範囲での平均粒径を達成する新規で便利な方法を提供する。勿論、金相液相/グラフアイト複合体と金相酸化性雰囲気との接触はその分散金相粒子の少くとも一部（即ちその表面の少くとも一部）を酸化形成し、これを次に、分散金相によるグラフアイトの再度の濡れと隣接する薄膜形成とを避けるように約 773 ℃以下の温度で水素含有の正味で還元性の雰囲気と接触せられることによつて金相に再還元できることが理解される。このことにより、平均直径が約 $50 \sim$

16

例 1

分光学的に純粋なニッケル（純度 99.9% ）を 5×10^{-3} トルの残留圧において加熱タングステンフィラメントからの蒸発によつて約 1 原子の厚さの分子層膜としてグラフアイトの単結晶（Ticonderoga 製）の試料上に沈着させた。これらのニッケル含有試料を実験作業をするために制御雰囲気粒子顕微鏡（CAEM）中に置いた。純度 99.999% のエタン（Scientific Res Products 製）を 0 ℃において水に滴して泡立たせて $40:1$ の比のエタン：水のガス混合物を作り、次にこれを 1.0 トルの圧力でCAEMに通した。CAEM中でニッケル/グラフアイト試料をエタン/水蒸気雰囲気中で加熱すると、上記の蒸発ニッケル膜の小さな不連続粒子への散在後生成が約 750 ℃の温度で認められた。当業界の熟練者はエタン/水蒸気混合物がCAEM中でニッケル/グラフアイト試料と接触するとその場で水素を発生することを知っている。蒸気を徐々に 890 ℃まで上昇させると粒子の後生成と作抄とはより広範

17

18

になり、触媒的作用の最初の微細が認められた。この作用は表面上の粒や凹部分に集まった金属粒子(50~150Å直径)によつて作られた、a-面(<1150>)に平行でc-面に垂直な、非常に細い面状の溝の生成として認められた。温度を上昇させると、粒子が進行させる溝の深さと大きさが増大した。任意の所定温度において最大粒子が最も深い凹所で溝を生成していると思われた。触媒作用の温度は温度が約1000℃に達するまで増大し、約1000℃になると多くの比較的狭い溝は急激にその先端部において触媒粒子を欠くようになつた。この状態は1050℃でより一般化するようになり、もつと大きな粒子(5000Å)すら包含するようになり、後記の例4で述べられる水素雰囲気中のニッケル/グラファイト試料で認められたものと全ての点で同じであつた。最終的には溝生成はニッケル粒子が完全に散布されるようになると停止した。1250℃まで加熱を継続してもやはり触媒作用は最初の粒子の回復は生ぜず、最高温度においてのみ、

19

例 2

本例において、例1におけるように製造されたニッケル/グラファイト試料を圧力5トルで純粋な(99.999%)炭素の存在下でCAEM中に置いた。ニッケル粒子の核生成は約635℃で本質的に完了した。温度を徐々に上昇させたが接触的ガス化の証拠は極めて僅かしかなく、この実験はグラファイトの激しい非接触的ガス化の故に1150℃で終結され、このガス化はしばしば試料破損をもたらし、

例 3

本実験はCAEM中の雰囲気は1トルの圧力での40/1のアルゴン/水素気である点以外は例1及び例2と同様であつた。即ち、本実験では例2におけると同様に酸化性雰囲気はCAEM中で使用された。その結果は炭素の接触的ガス化が約935℃で生じ且つニッケル粒子がグラファイト中に基底面に平行に溝を生成したことを除けば例2のそれと同様であつた。グラファイトの非接触的攻撃は約1100℃において顕著になつた。

グラファイトの非接触的ガス化の証拠が認められた。これらの不活性試料を使用中で850℃で処理することによつて不連続粒子生成が再び達成された。

20

例 4

本実験はCAEM中の雰囲気が1トルの乾燥水素(99.999%純度)である点以外は例1~3の実験と同様であつた。ニッケル粒子核生成は約755℃で始まり、グラファイトの接触的作用は約845℃で始まり、これはグラファイト表面の。面即ち基底面に平行な微細な溝の発達として認められた。温度を上昇させると、溝を作る粒子の大きさと数とが共に増した。この溝は幅が1500Åまでで、60°又は120°の方向変化で中断された多数の直線部を持ち、基底面に平行に配向されていた。(1070°)方向と平行に配向されたグラファイト-触媒界面に六方面を持つ粒子の例も存在した。

反応を継続すると、溝を生成するニッケル粒子はグラファイト中に作られた溝を溜っており、その凹面に物質を残留させていることが明らかになつた。その結果として、ニッケル触媒粒子はより小さくなり、溝は先細の外観を示し、最終的に全ての触媒が消失すると、溝の発達は停止した。溝

の表面上に生成されたニッケル被膜の厚さはCAEMの分解能の2.5Å以下であつた。980℃で開始されるこの濡れ現象は温度が1078℃に上昇された時点で実質上完結した。水蒸中で1250℃まで加熱を続けてもそれ以上蝕蝕作用或は元の粒子の回復は生ぜず、ただその最高温度で非接触的作用の被蝕を緩和することができた。引続き真空中で冷却又は加熱しても試料の外観に何等の変化も生ぜず、金属-担体の相互作用が非常に強いことを示していた。不活性な粒子が表面上に静止して残り、反応中に物質が失われる傾向が少いことが示されたことは意味のあることであつた。水蒸を酸蒸で置き換え、試料を再加熱すると850℃で直径2.5Å以下の小粒子が非接触酸化によつて拡大されつゝある元の滴の周辺に沿つて再生され始めた。この観察は水蒸中で粒子の収縮は蒸発によるのではなくむしろ滴の周辺に沿つて被膜が生成するためであるという考えを支持した。結局、酸蒸中で1065℃においてこれらの粒子は元の滴の周辺から出発する極めて細い滴を刻み始

23

ると酸化的ガス化工程が繰返されうることの発見にある。滴生成、濡れ、ニッケルの不連続酸粒子への再分散のサイクルは実質上グラフアイトが溶けなくならない限り無限に繰返されうる。

例 6

本実験はCAEM中の雰囲気それぞれ38/2/1の比のエタン/水蒸/水蒸気であつた点以外は例1の実験と同じであつた。ニッケル粒子の生成は約750℃で生じ、それは例1におけるよりもはるかに顕著であり、滴生成は約845℃で生じた。例1のエタン/水蒸気混合物中に5%水蒸が存在するとグラフアイトのニッケル触媒によるガス化の速度が5倍に増加する結果となつた。

例 7

本例はグラフアイトの滴表面上に濡れニッケル被膜の異常な、独特な水蒸化学吸着性を示す。グラフオイル(Grafoil)上のニッケル試料を初期濡れ法を用いて製造した。グラフオイルの5×10mm板を酢酸ニッケルのメタノール溶液中に0.5時間80℃で浸漬し、その後そのグラフオイル内板を

めた。この挙動は酸蒸中で直接加熱されたNi/グラフアイトで認められたものと平行していた。

例 5

本実験はCAEM中の雰囲気40/1の比の水蒸/水蒸気であつた点以外は例1～4の実験と同様であつた。結果は滴生成が約780℃で起り非接触的作用が約1150℃で生じた点以外は例4の結果と同様であつた。

即ち酸化性環境中で炭素ガス化の主要な源は酸化性雰囲気(例2～3)による非接触性作用によるものであつたが、ニッケルに関して正味で還元性である水蒸含有雰囲気(例1、4及び5)中では炭素のガス化は主として完全に接触的であつた。これらの例の最も意味のある問題は、正味で還元性の水蒸含有雰囲気中でニッケルはどのように生成された滴から拡がり出てこれを濡すこと、そして、こうして生成されたニッケル被膜が酸化性雰囲気(即ちO₂又はH₂O)に曝されると不連続なニッケル粒子が滴表面上の被膜から生成され、もしそこで正味で還元性の水蒸含有雰囲気に切り換え

24

1200℃で8時間乾燥し、メタノールで洗浄して過剰のニッケル塩を除き、ニッケル/グラフオイル前駆体を製造した。この前駆体物質の非還元ニッケル含量は27重量%であつた。この前駆体を2時間600℃で純粋な水蒸中で還元し、ニッケル/グラフオイル試料を製造した。これに続く実験の特定の詳細を後記に総括される表1～3に示す。

600℃における還元に関してこのニッケル/グラフオイル試料は1g当たり0.080mgの水蒸を吸収したが、その中0.048mgは0.26気圧の平衡水蒸圧において可逆的に吸着された。同じ条件下で、ただし水蒸中で1000℃において1時間処理した後、このニッケル/グラフオイルは全く水蒸の化学吸着能を示さず、このことは後者の処理によつて作り出された新しい状態においてニッケルの水蒸化学吸着性が変化することを示している。この物質を1000℃でH₂O:He(1:40)流中で1～2時間水蒸気処理すると、0.043mgの水蒸を化学吸着しえたので、水蒸吸

消能は一部回復された。更に600℃で0.5時間再還元すると、吸着量は0.052 ml水蒸気/(g炭素)に増大した。従つてこの活性ニッケル/グラファイト複合体を水蒸気処理するとニッケルの元の化学吸着性を回復すると結論された。

本例は次のことを示している：

③ グラファイト(グラファイト)上のニッケルを水蒸気中で1000~1100℃において処理するとニッケルの新しい化学状態に付き、この状態においてこの金属は通常の水蒸気化学吸着性を示さない、そして

④ 上記処理で生成されるグラファイト(グラファイト)上のニッケルのこの新たな化学状態は破壊されニッケルフィルムを小さなニッケル粒子として再生し、これが水蒸気を化学吸着する。ニッケル/グラファイト試料の強磁気透過性を用いた測定的な実験は水蒸気化学吸着研究を支持し、破壊状ニッケル相が溝内での濡れによつて生成し、この相がグラファイト母体と強く相互作用して極めて値かな溶解現象しか含まないという結

27

$$\frac{W}{D} = 0.25, \text{ そのことは } v = \frac{7}{48} \pi D^3 \quad (12)$$

にする。D = 8 nm の粒子に対して $v = 2.35 \times 10^2 \text{ nm}^3$ で D = 80 nm の場合 $v = 2.35 \times 10^5 \text{ nm}^3$ である。従つて1個の粒子(D = 80 nm)から1000個の粒子(D = 8 nm)を作ることができる。

(11) ガス化された炭素質の破壊過程の関数としての計算

毎秒ガス化される炭素のモル数 $\frac{dn}{dt}$ は次式で与えられる：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{80Wv}{M} \quad (13)$$

ここで v は溝の進行速度、

D は粒の直径、

W は溝の深さ、

ρ はグラファイトの密度 2.25 g cm^{-3} 、

M は炭素の原子量 / 2 である。

1000℃における水蒸気中での炭素のガス化に対する溝の進行速度とニッケル粒径との間の実験的に定められた関係は、例1の操作に従つて

論を補強した。

例 8

本例は触媒金属の大粒子が多数のより小さな粒子に再分散されるとき生成されるグラファイトの全体的なガス化速度の著しい増加を示す。

溝生成様式による、炭素をガス化する(a)直径80 Å 及び(b)直径800 Å の2つの粒子の破壊効果を以下の数学的操作を用いて検査する：

(1) 粒子容積の算出

溝生成中、溝を作っている粒子に第2図に示すように直径Dの半球を頂部とした直径D、高さWの円筒によつて最もよく近似する形を帯びていることが電子顕微鏡によつて明かにされた。この粒子の円筒状部分は溝の中に埋つており、半球状部分はその表面から突出する。

こうした粒子の容積は次式で与えられる：

$$V = \frac{\pi D^2}{4} W + \frac{2}{3} \frac{\pi D^3}{8} \quad (1)$$

影法(shadowing procedure)から得られた実験的証拠は次のことを示している：

28

作られたニッケル/グラファイト試料について第3図に示される。

このデータは制御雰囲気電子顕微鏡を用いた浸蝕反応を直接視認して得られた。試料の外観の変化はビデオテープに連続的に記録され、この情報は望遠鏡で16mmシネフィルムに転写される。詳細な速度論的解析はムービーのフレームプロジェクションによつてフレームから行われる。この特定の例において、溝の深さの直線的増加を時間の関数として測定する。こうした測定から任意の径の粒子の反応速度を算出するのは単純な作業である。溝の深さは粒子毎に異なるから第3図に示されるような比較は同様な深さで溝を作っている粒子相互から行われる。この操作は溝とそれを取捨く非侵蝕グラファイトとの間の映像におけるコントラストの差から決定される。即ち、第3図にプロットされた測定における値が2つの変数は粒径と溝の直線進行速度である。

このデータから直径80 nm の粒子によつて進行される溝の速度は 3.75 nm s^{-1} であり、直径

8 nm の粒子によるものは 1.22 nm s^{-1} であることがわかる。W が $\frac{D}{4}$ であると仮定して方程式 (3) に数値を代入してこれらの粒子のそれぞれによる毎秒当りのガス化炭素のモル数を計算しよう。直径 80 nm の粒子に対して $\frac{dN}{dt} = 1.125 \times 10^{-18}$ モル s^{-1} で直径 8 nm の粒子に対して $\frac{dN}{dt} = 3.66 \times 10^{-20}$ モル s^{-1} である。しかしながら既に示されたように、1 個の直径 80 nm の粒子は 1000 個の直径 8 nm の粒子を作りうるし、この場合、毎秒ガス化される炭素の全モル数は 3.66×10^{-17} モル s^{-1} であろう。即ち、これは 1 個の大きな粒子により生じる速度の 325 倍の炭素ガス化速度の正味の増加をもたらす。

31

H ₂ の化学吸着	25	C ₆
水蒸気処理	1000	
(c)	-	
H ₂ の化学吸着	25	C ₇
B. a + b	-	
H ₂ の化学吸着	25	C _{3'}
水蒸気処理	1000	
(c)	-	
H ₂ の化学吸着	25	C _{6'}
H ₂ 中での処理	600	
排 気	25	
H ₂ の化学吸着	25	C _{9'}

33

表 1
ニッケル/グラファイトの処理と水素化学吸着

処 理	温度 (°C)	測 定
A. H ₂ 中での還元	600	
排 気	550	
排 気	25	
H ₂ の化学吸着	25	C ₁ , C ₂
H ₂ 中での処理	1095	
排 気	550	
排 気	25	
H ₂ の化学吸着	25	C ₃ , C ₄
H ₂ 中での処理	1000	
排 気	500	
脱 着	1000	D ₁
排 気	950	
排 気	25	
H ₂ の化学吸着	25	C ₅
水蒸気処理	800	
H ₂ 中での追い出し	3	
排 気	25	

32

表 2 ニッケル/グラファイト触媒上の水素の化学吸着			
試 験	処 理 (a)	吸着された H ₂ 容積 (b)	
1	C ₁ 600°C還元, 全部	0.080	
	C ₂ 600°C還元, 可逆	0.048	
	C ₃ 1095°C処理, H ₂ 中2時間	0.020	
	C ₄ 25°C排気, 続いて C ₃	0.023	
	C ₅ 1000°C排気	0.0	
	C ₆ 800°C水蒸気処理	0.0	
	C ₇ 1000°C水蒸気処理	0.042	
2	C _{3'} 600°C還元, 1000°C処理, H ₂ 中1時間	0.0	
	C _{6'} 1000°C水蒸気処理, 1時間	0.0425	
	C _{7'} 600°C還元	0.0525	

(a) 詳細は表1参照

(b) 200トルの平衡圧における値, mL H₂ STP / (g 触媒) として。

表 3

処理されたニッケル/グラファイト
試料のX線回折及び化学吸着データ

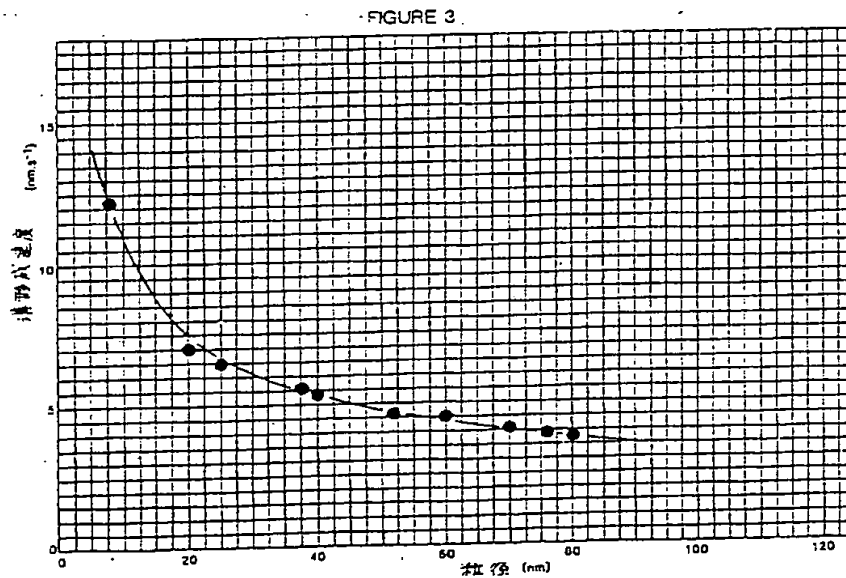
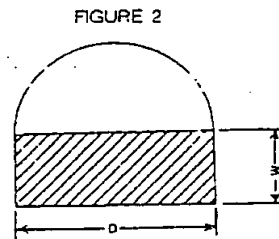
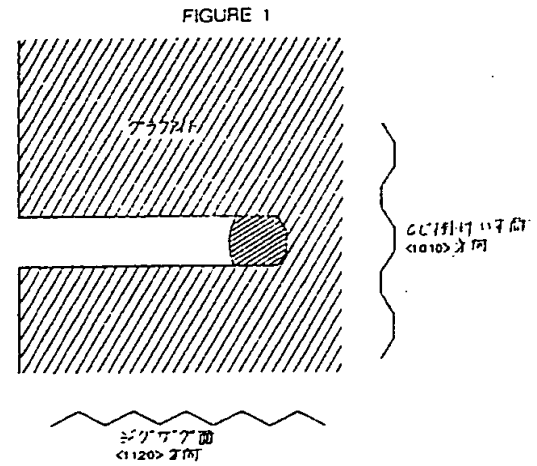
処 理	H ₂ の化学吸着及びX線
1. 600℃還元	大粒子及び正常 H ₂ 化学吸着
2. 600℃還元, H ₂ 中 1000℃での処理, 950℃での排気, 続 いて800℃水蒸気処理	より小さい粒子, ただし H ₂ の化学吸着は乏しく, 約0で ある(表2, C ₆ 参照)。

4 図面の簡単な説明

第1図はグラファイトのc-面内に溝を生じさせる直径約500Åの金属球の模式的図である。

第2図は概略的に半球状頂部をもつ直径Dの円筒形をもつ溝形成金属の球又は粒子の模式的図である。

第3図は正味で還元後の水素含有雰囲気中でのグラファイトガス化の相対速度を、所定の全ニッケル粒径の関数として示した実験データのプロットである。



第1頁の続き

優先権主張 ②1980年12月11日③米国(US)

①215514

②1981年1月5日③米国(US)

①222644

②1981年3月27日③米国(US)

①248266

⑦発明者 リース・テレンス・キース・ベ
イカー

アメリカ合衆国ニュージャージー
州マリー・ヒル・ガーリンソ
ン・ドライブ200

⑧発明者 エリック・ジー・ドロウアンヌ
ベルギー国ナムール・リユー・
ド・シャムブ56

⑨発明者 ヴイム・ヨハン・マインデルト
・ピーテルス

アメリカ合衆国ニュージャージー
州モーリスタウン・スプリン
グフィールド・ドライブ12

平成 1. 4. 25 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 199922 号(特開 昭
58-30137 号, 昭和 58 年 2 月 22 日
発行 公開特許公報 58-304 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B01J 23/74	321	Z-8017-4G
23/28		Z-8017-4G
23/74	311	Z-8017-4G
23/88		Z-8017-4G
35/19		8017-4G
37/02	301	P-8017-4G
C10J 3/02		A-7433-4H

手 続 補 正 書

63.12.-1.

昭和 年 月 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 昭和 56 年特許願第 199922 号

2. 発明の名称 グラファイト上の高度に分散された
金属を含む組成物及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 称 エクソン リサーチ アンド
エン지니어リング コムパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村

5. 補正命令の日付 自 発

6. (本補正により特許請求の範囲に記載された
発明の数は合計「2」となりました。)

7. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄
特許請求の範囲の欄
及び発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

1. 発明の名称を「グラファイト上の高度に分散された金属を含む組成物及びその製造方法」に変更する。
2. 特許請求の範囲を別紙の通り変更する。
3. 明細書中、第8頁第15行、同頁第19～20行、第9頁第5行、第11頁第16行、第12頁第1～2行、同頁第10行、同頁第13行、同頁第18行、第13頁第5行、同頁第18行、第15頁第4行、同頁第5行、同頁第17行、同頁第18行、第16頁第13行、同頁第18行、第17頁第6行、同頁第14行、第18頁第8行、同頁第14行、第19頁第15行の「雰囲気」をそれぞれ「雰囲気」に変更する。

特許請求の範囲

- (1) グラファイト中の溝の表面上の高度に分散された不連続な Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる群から選ばれる粒子からなり、その溝がそのグラファイトの表面上にあってそのグラファイトの基底面に平行な方向に配向されている組成物。
- (2) そのグラファイトが無定形炭素と混合されている、特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (3) その金属粒子が約100Å以下の平均直径を持つ、特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の組成物。
- (4) その金属が本質的に Ni、Co 及びそれらの混合物からなる群から選ばれるものである、特許請求の範囲第(3)項記載の組成物。
- (5) その金属粒子が約25Å以下の平均直径を持つ、特許請求の範囲第(4)項記載の組成物。
- (6) その溝が、その金属の存在下にそのグラファイトの一部を水素で接触ガス化することによってそのグラファイトの表面を横切って形成され

- た、特許請求の範囲第(3)項記載の組成物。
- (7) そのグラファイトが無定形炭素と混合されている特許請求の範囲第(6)項記載の組成物。
- (8) その金属がニッケルである、特許請求の範囲第(7)項記載の組成物。
- (9) 下記の連続工程を含むことを特徴とするグラファイト上の本質的に Ni、Co、Mo 及びそれらの混合物からなる群から選ばれる金属の分散体の形成方法：
- (a) その金属とグラファイトとの複合体を、正味で還元性の水素含有雰囲気と、約 800 ～ 975℃ の温度で、その金属がそのグラファイト中に複数の溝を生じさせるのに十分な時間接触させる工程、
- (b) 上記工程(a)で生成されたその溝を有する複合体を、正味で還元性の水素含有雰囲気と最低約 975℃ の温度で、その溝中の金属がその溝の少なくとも一部の表面に拡がって化学的に濡すのに十分な時間接触させる工程、及び
- (c) 上記工程(b)で生成されたその金属で濡され

- た溝のある複合体を酸化性雰囲気と最低約 800℃ の温度で接触させてそのグラファイト上のその金属の不連続粒子の分散体を形成させ、この際その粒子の平均直径が約 100 Å 以下であるようにする工程。
- 10 そのグラファイトが無定形炭素と混合されている、特許請求の範囲第(9)項記載の方法。
- 11 その金属がニッケルである特許請求の範囲第(9)又は10項記載の方法。
- 12 その金属粒子の平均直径が約 25 Å 以下である特許請求の範囲第10項記載の方法。
- 13 そのニッケルがその複合体上にその全重量の約 5 ～ 30 重量%の量で存在している特許請求の範囲第12項記載の方法。
- 14 そのグラファイトが無定形炭素と混合されている特許請求の範囲第(9)又は13項記載の方法。